

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号
特開2000-58364
(P2000-58364A)

(43)公開日 平成12年2月25日(2000.2.25)

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

H 0 1 F 41/26

G 1 1 B 5/31

H 0 1 F 10/14

F I

H 0 1 F 41/26

G 1 1 B 5/31

H 0 1 F 10/14

テマコト* (参考)

5 D 0 3 3

C 5 E 0 4 9

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平10-220011

(22)出願日 平成10年8月4日(1998.8.4)

(71)出願人 000005223

富士通株式会社

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号

(72)発明者 竹房 さなえ

神奈川県川崎市中原区上小田中4丁目1番
1号 富士通株式会社内

(74)代理人 100087479

弁理士 北野 好人

Fターム(参考) 5D033 BA03 DA04

5E049 AA07 AA09 BA12 BA14 LC02

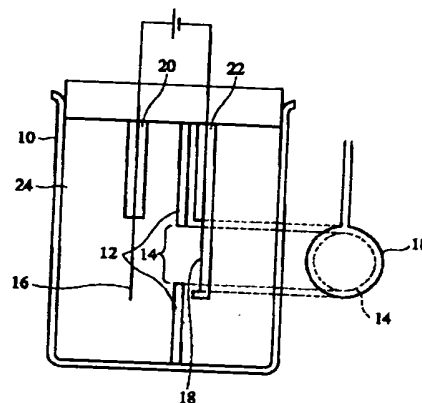
(54)【発明の名称】 磁性薄膜及びその形成方法

(57)【要約】

【課題】 比抵抗値が高く、良好な磁気特性を有する磁性薄膜及びその形成方法を提供する。

【解決手段】 NiイオンとFeイオンとMoイオンと有機酸とを含むめっき浴を用いて、導電膜上に電気めっき法により磁性薄膜を形成する磁性薄膜の形成方法であって、めっき浴中の有機酸の濃度が、めっき浴中のMoイオンの濃度の3~20倍である。

電気メッキ用のセルを示す概略図



10…容器
12…導電板
14…カソード
16…アノード
18…電源
20…アノード支持器具
22…カソード支持器具
24…めっき浴

【特許請求の範囲】

【請求項1】 NiイオンとFeイオンとMoイオンと有機酸とを含むめっき浴を用いて、導電膜上に電気めっき法により磁性薄膜を形成する磁性薄膜の形成方法であって、

前記めっき浴中の前記有機酸の濃度が、前記めっき浴中の前記Moイオンの濃度の3～20倍であることを特徴とする磁性薄膜の形成方法。

【請求項2】 請求項1記載の磁性薄膜の形成方法において、

前記有機酸は、オキシカルボン酸又はオキシカルボン酸の塩であることを特徴とする磁性薄膜の形成方法。

【請求項3】 請求項1又は2記載の磁性薄膜の形成方法において、

前記めっき浴中の前記有機酸の濃度は0.001mol/l以上であることを特徴とする磁性薄膜の形成方法。

【請求項4】 請求項3記載の磁性薄膜の形成方法において、

前記めっき浴中の前記有機酸の濃度は0.005mol/l以上であることを特徴とする磁性薄膜の形成方法。

【請求項5】 NiイオンとFeイオンとMoイオンと有機酸とを含むめっき浴を用いて、導電膜上に電気めっき法により形成された磁性薄膜であって、

前記めっき浴中の前記有機酸の濃度を、前記めっき浴中の前記Moイオンの濃度の3～20倍として形成され、1～5atomic%のMoを含むことを特徴とする磁性薄膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、磁性薄膜及びその形成方法に係り、特に高い比抵抗値を有する磁性薄膜及びその形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、薄膜磁気ヘッド、薄膜トランス、薄膜インダクタ等の薄膜磁気デバイス用の磁気コアとして、軟磁気特性の優れた磁性薄膜が用いられている。特に、パーマロイ（鉄ニッケル合金）より成る磁性薄膜は、透磁率が高く、軟磁気特性に優れ、磁歪も小さいことから、ハードディスク装置の記録ヘッドの上部磁気コア等に広く用いられている。

【0003】しかし、パーマロイより成る磁性薄膜は、比抵抗値が約20 $\mu\Omega\text{cm}$ と低いため、数10MHz以上の高周波磁界に対して渦電流による損失が大きくなり、良好な高周波特性を得ることが困難であった。そこで、パーマロイにMo（モリブデン）を混入することにより、比抵抗値の高い磁性薄膜を形成する技術が提案されている。

【0004】例えば、特開平7-122426号公報においては、Mo混入量が多く比抵抗値の高い層と、Mo混入量が少ない層とを順次成膜することにより形成され

た多層膜が開示されており、かかる多層膜は軟磁気特性に優れている旨が記載されている。この多層膜は、Moイオンが添加されたパーマロイ浴を用いた電気めっき法により形成され、磁性薄膜中のMo混入量は電流密度を変化させることにより調整されている。なお、磁性薄膜中のMo混入量を大きく変化させるべく、パーマロイ浴に酒石酸を添加する旨が記載されている。

【0005】また、特開平9-63016号公報においては、モリブデン、クロム、及びタングステンを含むパーマロイより成る磁性薄膜が開示されており、かかる磁性薄膜は飽和磁束密度Bsが1.5テスラ（T）以上、保磁力Hcが1.0エルステッド（Oe）以下、比抵抗値が40 $\mu\Omega\text{cm}$ 以上である旨が記載されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、特開平7-122426号公報や特開平9-63016号公報には、磁性薄膜中へのMo混入量を如何に適正に制御するかについては一切開示されていなかった。パーマロイより成る磁性薄膜の磁気特性は、Mo混入量により大きく変化してしまう傾向があるため、Mo混入量を適正に制御する技術の確立は非常に重要である。

【0007】本発明の目的は、比抵抗値が高く、良好な磁気特性を有する磁性薄膜及びその形成方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は、NiイオンとFeイオンとMoイオンと有機酸とを含むめっき浴を用いて、導電膜上に電気めっき法により磁性薄膜を形成する磁性薄膜の形成方法であって、前記めっき浴中の前記有機酸の濃度が、前記めっき浴中の前記Moイオンの濃度の3～20倍であることを特徴とする磁性薄膜の形成方法により達成される。これにより、めっき浴中のMoイオン濃度に対するめっき浴中の有機酸濃度を適切な値に設定するので、磁性薄膜中のMo混入量を適切な値に設定することができ、比抵抗値が高く、良好な磁気特性を有する磁性薄膜を形成することができる。

【0009】また、上記の磁性薄膜の形成方法において、前記有機酸は、オキシカルボン酸又はオキシカルボン酸の塩であることが望ましい。また、上記の磁性薄膜の形成方法において、前記めっき浴中の前記有機酸の濃度は0.001mol/l以上であることが望ましい。また、上記の磁性薄膜の形成方法において、前記めっき浴中の前記有機酸の濃度は0.005mol/l以上であることが望ましい。これにより、磁性薄膜中へのMo混入量を安定的に設定することができる。

【0010】また、上記目的は、NiイオンとFeイオンとMoイオンと有機酸とを含むめっき浴を用いて、導電膜上に電気めっき法により形成された磁性薄膜であって、前記めっき浴中の前記有機酸の濃度を、前記めっき浴中の前記Moイオンの濃度の3～20倍として形成さ

れ、1～5atomic%のMoを含むことを特徴とする磁性薄膜により達成される。これにより、磁性薄膜中に1～5atomic%のMoが含まれているので、比抵抗値が高く、良好な磁気特性を有する磁性薄膜を提供することができる。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明の一実施形態による磁性薄膜の形成方法を図1乃至図7を用いて説明する。図1は、電気メッキ用のセルを示す概略図である。図2は、電流密度と磁性薄膜中のFe混入量との関係を示すグラフである。図3は、Moイオン濃度と磁性薄膜中のMo混入量との関係を示すグラフである。図4は、有機酸濃度をMoイオン濃度で除した値と、磁性薄膜中のMo混入量との関係を示すグラフである。図5は、磁性薄膜中のMo混入量と磁性薄膜の比抵抗値との関係を示すグラフである。図6は、磁性薄膜中のMo混入量と磁性薄膜の飽和磁束密度Bsとの関係を示すグラフである。図7は、磁性薄膜中のMo混入量と磁性薄膜の耐食性との関係を示すグラフである。

【0012】本実施形態による磁性薄膜の形成方法は、NiイオンとFeイオンとMoイオンと有機酸とを含むめっき浴を用いて、導電膜上に電気めっき法により磁性薄膜を形成するものであって、めっき浴中の有機酸濃度をめっき浴中のMoイオン濃度の約3～20倍程度に設定することにより、比抵抗値が高く、良好な磁気特性を有する磁性薄膜を形成することを主な特徴とするものである。

【0013】まず、電気めっき法により導電膜上に磁性薄膜を形成する方法について図1を用いて説明する。図1は、電気メッキ用のセルを示す概略図である。図1において、紙面右側の図は、遮蔽板の孔とカソードとの位置関係を示すための図であり、紙面左側の図に示したセルを紙面右側から見た場合のものである。図1に示すように、容器10内には、プラスチックの遮蔽板12が設けられており、遮蔽板12には円形の孔14が形成されている。容器10内の紙面左側には円盤状のアノード16が設けられており、紙面右側には円盤状のカソード18が設けられており、これらアノード16とカソード18とは、遮蔽板12に形成された孔14を介して対向している。また、アノード16はアノード支持治具20により支持されており、カソード18はカソード支持治具22により支持されている。

【0014】アノード16には、例えばNi板が用いられる。また、図1では、便宜上、カソード18をアノードと同様の形状で図示したが、実際のデバイスを製造するにあたっては、磁性薄膜を形成するための下地となる導電膜等がカソードに該当することとなる。かかる導電膜としては、例えば、Niが75～85atomic%、Feが15～25atomic%の二元合金薄膜等を用いることができる。

【0015】容器10内は、めっき浴24で満たされており、アノード16を電源のプラス側、カソード18を電源のマイナス側に接続すると、電流がめっき浴24中を遮蔽板12の孔14を介して流れる。アノード16とカソード18とが円盤状であり、また、遮蔽板12に形成された孔14も円形であるため、アノード16とカソード18との間のめっき浴24には、ほぼ均一な電流密度の電流が流れることとなる。

【0016】こうして、カソード18の表面に、パーマロイより成る磁性薄膜が形成されることとなる。

(電流密度) 遮蔽板12に形成された孔14を介してアノード16とカソード18との間のめっき浴24に流れる電流の電流密度は、例えば、10～15mA/cm²の範囲に設定することができる。

【0017】図2は、適切な電流密度を求めるべく、電流密度と磁性薄膜中のFe混入量との関係を測定したものである。図2の横軸はアノードとカソードとの間のめっき浴に流れる電流の電流密度を示しており、縦軸は磁性薄膜中のFe混入量を示している。図2から分かるように、電流密度が10～15mA/cm²の範囲において、磁性薄膜中のFe混入量は約18atomic%とほぼ一定となっている。従って、電流密度を10～15mA/cm²の範囲で設定すれば、組成が安定した磁性薄膜を形成することが可能となる。なお、電流密度は、必ずしも10～15mA/cm²の範囲に設定することに限定されるものではなく、所望の組成の磁性薄膜が得られるよう適宜設定することができる。

【0018】(めっき浴)めっき浴としては、パーマロイを形成することができるめっき浴、例えば、Burns-Warner浴、Wolf浴、低濃度浴等を用いることができる。Burns-Warner浴は、Bell研究所のR. M. BurnsとC. W. Warnerとにより提案された硫酸塩-塩化物系のめっき浴であり、Ni混入量約80%のパーマロイより成る磁性薄膜を形成することができるものである。めっき条件は、例えば、硫酸ニッケルを212g/l、硫酸鉄(II)を22g/l、塩化ニッケルを18g/l、塩化鉄(II)を2.5g/l、ホウ酸を25g/l、硫酸ナトリウムを180g/l、温度を50℃とすることができる。

【0019】Wolf浴は、磁気異方性を有するパーマロイを形成するために磁界中でめっきを行う硫酸塩-塩化物系のめっき浴であり、膜応力を減少させるためにサッカリンが添加されているめっき浴である(I. W. Wolf, J. Appl. Phys. 33, 1152, 1962)。めっき条件は、例えば、硫酸ニッケルを293g/l、硫酸鉄(II)を6.2g/l、サウリル硫酸ナトリウムを0.42g/l、塩化ナトリウムを9.7g/l、ホウ酸を25g/l、濃硫酸を14ml/l、サッカリンを0.5g/lとすることができる。

【0020】低濃度浴は、N. C. アンダーソン、C. グルーバーにより提案された硫酸塩-塩化物浴であり、金属イ

オンの濃度が低いめっき浴である（特開昭57-10191号公報）。めっき条件は、例えば、塩化ニッケルを35.3g/l、硫酸ニッケルを14.7g/l、硫酸鉄(II)を1.2g/l、ホウ酸を25g/l、サッカリンを0.75g/l、酸化ナトリウムを25g/l、温度を23℃とすることができる。

【0021】なお、Burns-Warner浴、Wolf浴、低濃度浴のめっき条件は、上記に限定されるものではなく、Burns-Warner浴、Wolf浴、低濃度浴の基本的な特性を確保することができる範囲内でめっき条件を適宜変更してもよい。また、めっき浴は、Burns-Warner浴、Wolf浴、低濃度浴に限定されるものではなく、パーマロイより成る磁性薄膜を形成することができるめっき浴であれば、あらゆるめっき浴を用いることができる。

【0022】(Mo供給源)めっき浴にMoイオンを添加ため、めっき浴中にMo供給源を添加する。Mo供給源としては、例えば、モリブデン酸ナトリウム、モリブデン酸アンモニウム等を用いることができる。

(有機酸)めっき浴中に添加する有機酸としては、例えば、オキシカルボン酸又はオキシカルボン酸の塩を用いることができる。

【0023】オキシカルボン酸としては、例えば、酒石酸、乳酸等を用いることができ、オキシカルボン酸の塩としては、例えば、酒石酸ナトリウム、ロッシェル塩、乳酸ナトリウム、リンゴ酸ナトリウム等を用いることができる。めっき浴に添加する有機酸の濃度は、下記に示す理由から、例えば0.001mol/l以上とすることができ、望ましくは0.005mol/l以上、更に望ましくは0.01mol/l以上とすることができる。

【0024】図3は、有機酸の添加量の適正值を求めるべく、有機酸を添加しない場合、有機酸濃度を0.01mol/lとした場合、有機酸濃度を0.02mol/lとした場合のそれぞれについて、Moイオン濃度に対する磁性薄膜中のMo混入量を測定したものである。図3の横軸はめっき浴中のMoイオン濃度を示しており、縦軸は磁性薄膜中のMo混入量を示している。

【0025】図3から分かるように、有機酸を添加しない場合には、Moイオン濃度がわずかに変化しただけで磁性薄膜中のMo混入量が急激に増加してしまう。即ち、Moイオン濃度の変化に対する磁性薄膜中のMo混入量の変化率が極めて大きい。これに対し、有機酸濃度を0.01mol/lとした場合には、Moイオン濃度の変化に対する磁性薄膜中のMo混入量の変化率が、有機酸を添加しない場合に比べて小さくなっている。

【0026】更に、有機酸濃度を0.02mol/lとした場合には、Moイオン濃度の変化に対する磁性薄膜中のMo混入量の変化率は更に小さくなっている。このように、めっき浴中に添加された有機酸濃度が高いほど、Moイオン濃度の変化に対する磁性薄膜中のMo混

入量の変化率は小さくなる傾向がある。後述する比抵抗値、飽和磁束密度Bs、耐食性等を総合的に考慮すると、磁性薄膜中のMo混入量は1~5atomic%とすることが望ましく、図3からわかるように、有機酸濃度が高いほど安定的に磁性薄膜中のMo混入量を1~5atomic%とすることができる。

【0027】従って、有機酸濃度は、望ましくは0.005mol/l以上、更に望ましくは0.01mol/l以上とすればよい。これにより、少量のMoを磁性薄膜中に安定的に混入することが可能となる。なお、有機酸濃度は0.005mol/l以上に限定されるものではなく、少なくともめっき浴に有機酸が添加されていればよい。従って、例えば、有機酸濃度を0.001mol/l以上としてもよいし、更に有機酸濃度が低くてもよい。有機酸濃度を0.001mol/l程度と低い場合には、Moイオン濃度の変化に対する磁性薄膜中のMo混入量の変化は大きくなってしまいが、磁性薄膜中のMo混入量が所望の値となるようにMoイオン濃度を適宜設定すれば、少量のMoを磁性薄膜中に混入することは可能である。

【0028】また、図3から分かるように、めっき浴中の有機酸濃度が高くなるに伴って磁性薄膜中のMo混入量が減少し、また、めっき浴中のMoイオン濃度が高くなるに伴って磁性薄膜中のMo混入量が増加する。このことから、Moイオン濃度に対する有機酸濃度が磁性薄膜中のMo混入量に大きな影響を及ぼすと考えられる。

【0029】(Moイオン濃度に対する有機酸濃度)Moイオン濃度に対する有機酸濃度は、下記に示す理由から、例えば3~20倍とすることができる。図4は、めっき浴中のMoイオン濃度に対する有機酸濃度の適正值を求めるべく、有機酸濃度をMoイオン濃度で除した値と、磁性薄膜中のMo混入量との関係を測定したものである。図4の横軸は、めっき浴中の有機酸濃度をめっき浴中のMoイオン濃度で除算した値を示しており、縦軸は磁性薄膜中のMo混入量を示している。

【0030】後述する比抵抗値、飽和磁束密度Bs、耐食性等を総合的に考慮すると、磁性薄膜中のMo混入量は1~5atomic%とすることが望ましく、図4からわかるように、有機酸濃度をMoイオン濃度の3~20倍の範囲内に設定すれば、磁性薄膜中のMo混入量を1~5atomic%以下とすることができる。

(比抵抗値)磁性薄膜中のMo混入量に対する磁性薄膜の比抵抗値について図5を用いて説明する。図5は、磁性薄膜中のMo混入量に対する磁性薄膜の比抵抗値を示すグラフである。図5の横軸は磁性薄膜中のMo混入量を示しており、縦軸は磁性薄膜の比抵抗値を示している。

【0031】図5から分かるように、比抵抗値は磁性薄膜中のMo混入量に対してほぼ直線的に変化しており、

上記のようにして磁性薄膜中のMo混入量を適宜設定することにより所望の比抵抗値の磁性薄膜を得ることができる。図5から分かるように、例えば、磁性薄膜中へのMo混入量を1~5 atomic%とすれば、比抵抗値を約20~100 $\mu\Omega\text{cm}$ とすることができる。

【0032】なお、比抵抗値は磁性薄膜中のMo混入量にほぼ比例するため、磁性薄膜中のMo混入量を増加させることにより更に磁性薄膜の比抵抗値を高くすることも考えられるが、後述するように磁性薄膜中のMo混入量が大きくなると飽和磁束密度Bsが低下し、また、磁性薄膜の耐食性が低下してしまうこととなる。従って、所望の飽和磁束密度Bsや、所望の耐食性が得られる範囲内で、磁性薄膜中へのMo混入量を適宜設定することが望ましい。

【0033】(飽和磁束密度) 磁性薄膜中へのMo混入量と磁性薄膜の飽和磁束密度Bsとの関係について図6を用いて説明する。図6は、磁性薄膜中へのMo混入量と磁性薄膜の飽和磁束密度Bsとの関係を示すグラフである。図6の横軸は磁性薄膜中のMo混入量を示しており、縦軸は磁性薄膜の飽和磁束密度Bsを示している。

【0034】図6から分かるように、磁性薄膜中へのMo混入量を1~5 atomic%とすれば、約0.9 (T) と高い飽和磁束密度Bsを有する磁性薄膜を形成することが可能となる。なお、磁性薄膜中へのMo混入量は、必ずしも1~5 atomic%に限定されるものではなく、所望の飽和磁束密度Bsが得られる範囲内で適宜設定することができる。

【0035】(耐食性) 磁性薄膜中へのMo混入量と磁性薄膜の耐食性との関係について図7を用いて説明する。図7は、磁性薄膜中へのMo混入量と磁性薄膜の耐食性との関係を示すグラフである。図7の横軸は磁性薄膜中のMo混入量を示しており、縦軸は磁性薄膜の耐食性を示している。磁性薄膜の耐食性はアノード分極法により測定した孔食電位により評価したものである。アノード分極法とは、塩化ナトリウム等の溶液中に、供試体、即ち磁性薄膜をアノードとして、カソードと対向するように配置し、アノード-カソード間に電圧を加えたときの電流-電圧特性を測定することにより供試体の特性を測定する方法である。ここで、孔食電位とは、電源電圧を徐々に大きくしていったときに一時的に電流-電圧特性が平坦になった後、急激に電流値が増大しはじめる電位のことをいう。従って、孔食電位が高いほど、耐食性が高いこととなる。なお、図7の縦軸は、Moが混入されていないパーマロイより成る磁性薄膜の孔食電位を1とした場合における、相対的な孔食電位を示したものである。

【0036】図7から分かるように、磁性薄膜中へのMo混入量を1~5 atomic%の範囲内とすれば、耐食性は約1.0とすることができる。即ち、Moが混入されていないパーマロイより成る磁性薄膜とほぼ等しい耐食性

を得ることができる。なお、磁性薄膜中へのMo混入量は、必ずしも1~5 atomic%に限定されるものではなく、所望の耐食性が得られる範囲内で適宜設定することができる。

【0037】また、磁性薄膜中へのMo混入量が1~5 atomic%の範囲内では、保磁力Hcは1 (Oe) 以下、磁歪は 2×10^{-6} 以下、即ち、Moが混入されていないパーマロイより成る磁性薄膜とほぼ同等の磁気特性を得ることができる。このように、本実施形態によれば、めっき浴中のMoイオン濃度に対するめっき浴中の有機酸濃度を適切な値に設定することにより、磁性薄膜中のMo混入量を適切な値に設定することができるので、比抵抗値が高く、良好な磁気特性を有する磁性薄膜を形成することができる。

【0038】[変形実施形態] 本発明は上記実施形態に限らず種々の変形が可能である。例えば、上記実施形態では、パーマロイより成る磁性薄膜にMoを混入する場合を例に説明したが、混入する物質はMoに限定されるものではなく、W (タングステン) やCr等を混入する場合にも適用することができる。

【0039】

【発明の効果】以上の通り、本発明によれば、めっき浴中のMoイオン濃度に対するめっき浴中の有機酸濃度を適切な値に設定することにより、磁性薄膜中のMo混入量を適切な値に設定することができるので、比抵抗値が高く、良好な磁気特性を有する磁性薄膜を形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】電気メッキ用のセルを示す概略図である。

【図2】電流密度と磁性薄膜中へのFe混入量との関係を示すグラフである。

【図3】めっき浴中のMoイオン濃度と磁性薄膜中へのMo混入量との関係を示すグラフである。

【図4】有機酸濃度をMoイオン濃度で除した値と、磁性薄膜中へのMo混入量との関係を示すグラフである。

【図5】磁性薄膜中へのMo混入量と磁性薄膜の比抵抗値との関係を示すグラフである。

【図6】磁性薄膜中へのMo混入量と磁性薄膜の飽和磁束密度Bsとの関係を示すグラフである。

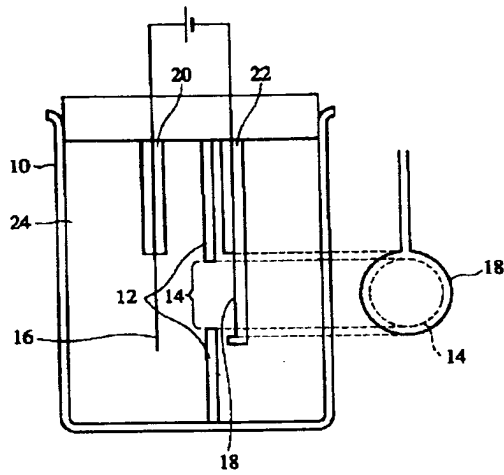
【図7】磁性薄膜中へのMo混入量と磁性薄膜の耐食性との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

- 10…容器
- 12…遮蔽板
- 14…孔
- 16…アノード
- 18…カソード
- 20…アノード支持治具
- 22…カソード支持治具
- 24…めっき浴

【図 1】

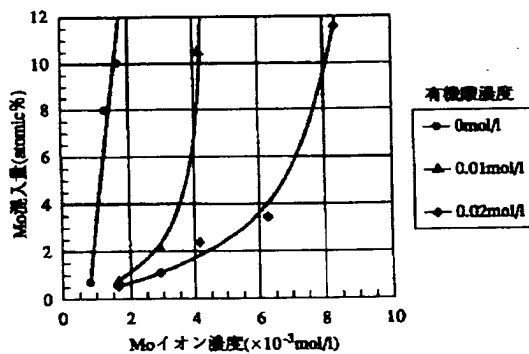
電気メッキ用のセルを示す概略図



- 10…容器
12…遮蔽板
14…孔
16…アノード
18…カソード
20…アノード支持治具
22…カソード支持治具
24…めっき浴

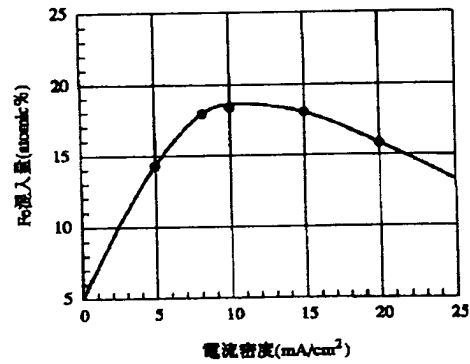
【図 3】

めっき浴中のMoイオン濃度と磁性薄膜中のMo混入量との関係を示すグラフ



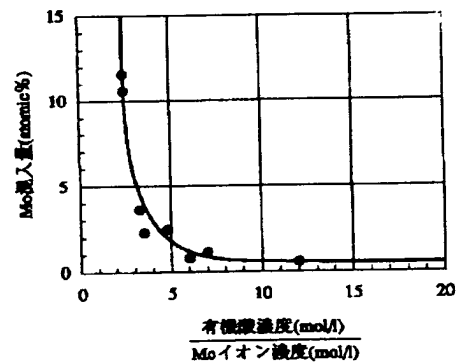
【図 2】

電流密度と磁性薄膜中へのFe混入量との関係を示すグラフ



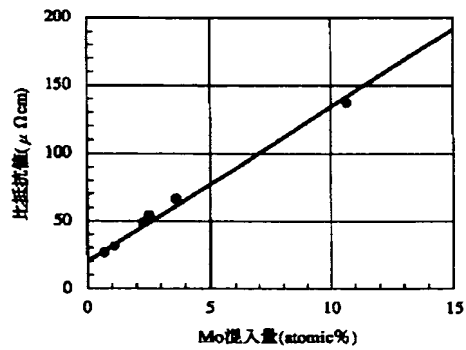
【図 4】

有機濃度をMoイオン濃度で除した値と、磁性薄膜中へのMo混入量との関係を示すグラフ



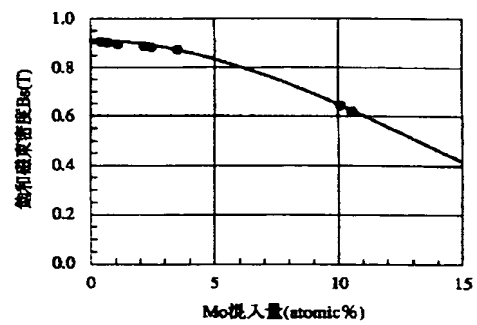
【図 5】

磁性薄膜中へのMo混入量と磁性薄膜の比抵抗値との
関係を示すグラフ



【図 6】

磁性薄膜中へのMo混入量と磁性薄膜の
飽和磁束密度Bsとの関係を示すグラフ



【図 7】

磁性薄膜中へのMo混入量と磁性薄膜の耐食性との
関係を示すグラフ

